

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 21516

(54) Procédés de séparation et de purification du résorcinol et de l'hydroquinone.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 07 C 39/08, 37/74.

(22) Date de dépôt..... 8 octobre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 9 octobre 1979, n° 130364/79 et 130365/79.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 17-4-1981.

(71) Déposant : SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD, résidant au Japon.

(72) Invention de : Hirokazu Hosaka, Kunihiro Tanaka, Toshiharu Morita, Katsuyushi Shiota et Yuji Ueda.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Langner Parry,
7, rue de la Paix, 75002 Paris.

La présente invention concerne un procédé de séparation et de purification de diphénols, et plus particulièrement un procédé permettant de séparer efficacement le résorcinol et l'hydroquinone d'un mélange
5 contenant du résorcinol et de l'hydroquinone et un procédé permettant de séparer et de purifier, par distillation, de l'hydroquinone à partir d'hydroquinone brute contenant des impuretés.

Dans le passé, le résorcinol et l'hydroquinone
10 étaient produits indépendamment et il était donc industriellement moins nécessaire de séparer le résorcinol et l'hydroquinone à partir de leur mélange. Cependant, des procédés de production simultanée du résorcinol et de l'hydroquinone ont récemment été mis au point, et en
15 conséquence il est devenu nécessaire de séparer le résorcinol et l'hydroquinone l'un de l'autre à partir d'un mélange contenant du résorcinol et de l'hydroquinone.

Pour séparer le résorcinol et l'hydroquinone l'un de l'autre, on connaît un procédé de recristallisation
20 utilisant un solvant particulier comme le méthanol, etc. (demande de brevet japonais publiée après examen N° 12500/1978), où le résorcinol doit être séparé de l'hydroquinone en utilisant un transfert par un solvant ayant un point pseudo-eutectique vis-à-vis du résorcinol et
25 de l'hydroquinone, et de ce fait le procédé n'est pas toujours satisfaisant en ce qui concerne la récupération d'un produit de pureté élevée et l'efficacité de la purification.

Par ailleurs, la séparation du résorcinol et de
30 l'hydroquinone l'un de l'autre est considérée comme difficile en raison de leurs points d'ébullition très proches, de leurs points de fusion élevés et de leur tendance à la sublimation. Quand on fractionne en fait un mélange contenant du résorcinol et de l'hydroquinone, on peut
35 séparer le résorcinol sous forme d'un produit distillé de pureté élevée, tandis qu'on ne peut pas séparer de l'hydroquinone ayant une pureté élevée.

L'hydroquinone est obtenue jusqu'à présent selon divers procédés et est largement utilisée comme matière de

départ pour des réactifs photographiques, anti-oxydants pour les polymères, etc., mais est très sensible à un changement de couleur, en particulier une coloration importante, et donc le procédé permettant de décolorer et de purifier

- 5 l'hydroquinone pose un problème important. En particulier, on a récemment mis au point un procédé de production d'hydroquinone seule ou avec du résorcinol

par l'intermédiaire d'un hydroperoxyde, et l'hydroquinone brute obtenue selon le procédé contient une
10 grande quantité d'impuretés de point d'ébullition élevé et contient également du résorcinol dans certains cas. La décoloration et la purification de l'hydroquinone brute est donc un problème très important qui détermine la production de l'hydroquinone elle-même.

- 15 Jusqu'à présent, les procédés bien connus de purification de l'hydroquinone brute comprennent un procédé de recristallisation, un procédé d'extraction, etc., mais ces procédés ne sont pas toujours satisfaisants. Ainsi, d'autres procédés utilisant un prétraitement par un agent
20 réducteur, ou le contact avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur, ont été étudiés, mais tous ces procédés comportent des opérations de traitement complexes et ne sont pas toujours satisfaisants en ce qui concerne la purification même.

- 25 Dans de telles conditions, des études importantes ont été faites pour trouver un procédé permettant de séparer efficacement le résorcinol et l'hydroquinone l'un de l'autre à partir d'un mélange contenant du résorcinol et de l'hydroquinone, et un procédé permettant de séparer et de
30 purifier l'hydroquinone avec des effets de décoloration et de purification nets, et l'on a ainsi abouti à la présente invention.

- La présente invention fournit un procédé de séparation du résorcinol et de l'hydroquinone l'un de
35 l'autre à partir d'un mélange contenant du résorcinol et de l'hydroquinone, procédé qui consiste à rectifier continuellement un mélange contenant du résorcinol et de l'hydroquinone, en obtenant ainsi des queues de

rectification contenant du résorcinol et de l'hydroquinone dans un rapport pondéral du résorcinol à l'hydroquinone de 0,1-1:1, tout en obtenant du résorcinol sous forme de produit distillé, et à recristalliser les queues de rectification dans au moins de l'eau ou un solvant organique, en séparant ainsi l'hydroquinone des queues de rectification, ou en redistillant les queues de rectification et en recristallisant le produit redistillé dans au moins de l'eau ou un solvant organique, ce qui permet de séparer l'hydroquinone du produit redistillé ; et un procédé de séparation et de purification de l'hydroquinone à partir d'hydroquinone brute contenant des impuretés, par distillation, procédé qui consiste à mettre de la vapeur d'hydroquinone formée en contact avec de la vapeur d'eau et à condenser la vapeur d'hydroquinone en présence de la vapeur d'eau, ce qui permet de récupérer l'hydroquinone sous forme d'une solution aqueuse.

La présente invention sera décrite en détail ci-dessous.

Un mélange contenant du résorcinol et de l'hydroquinone (qui sera appelé ci-après "mélange RH") à fournir à un dispositif de rectification dans le procédé de séparation du résorcinol et de l'hydroquinone l'un de l'autre est un mélange contenant comme composants principaux du résorcinol et de l'hydroquinone et il peut contenir une petite quantité d'impuretés.

Les impuretés ayant un point d'ébullition inférieur à celui du résorcinol distillent avec le résorcinol quand il est rectifié dans le dispositif de rectification, et le résorcinol ne peut pas être séparé et récupéré avec une pureté élevée. Il est donc préférable d'éliminer les impuretés de point d'ébullition inférieur du mélange en avance.

Dans le présent procédé, il est important de rectifier continuellement le mélange de sorte que les queues de rectification peuvent avoir un rapport pondéral du résorcinol à l'hydroquinone, qui sera appelé ci-après "R/H", de 0,1-1:1. La rectification du mélange RH est

effectuée à une température relativement élevée car le résorcinol et l'hydroquinone ont tous deux des points d'ébullition élevés, et en conséquence il se produit une détérioration thermique du résorcinol et de l'hydroquinone.

- 5 Par suite de diverses études des conditions pour une telle rectification, on a trouvé que la détérioration thermique du résorcinol et de l'hydroquinone peut être ramenée à un niveau nettement inférieur en maintenant le rapport R/H des queues de rectification à 0,1-1, et la présente invention
10 est basée sur cette découverte.

- Une détérioration thermique importante a lieu à un rapport R/H inférieur à 0,1, et en conséquence les teneurs en résorcinol et hydroquinone sont nettement abaissées, tandis que la teneur en produits de détérioration augmente
15 tant dans les queues de rectification que l'on ne peut pas facilement obtenir de l'hydroquinone avec une pureté élevée à partir de ces queues de rectification même après recristallisation, et en outre la manutention des queues de rectification devient difficile en raison de leur tendance
20 à la sublimation, etc.

- Quand le rapport R/H des queues de rectification dépasse 1 par ailleurs, l'efficacité de la recristallisation pour la séparation de l'hydroquinone à partir des queues de rectification est nettement diminuée et la séparation
25 efficace de l'hydroquinone devient difficile.

Une rectification continue dans les conditions susmentionnées permet la séparation et la récupération du résorcinol avec une pureté élevée sous forme de produit distillé.

- 30 La séparation et la récupération de l'hydroquinone à partir des queues de rectification sont effectuées par recristallisation directe des queues de rectification, ou redistillation des queues de rectification suivie d'une recristallisation du produit redistillé résultant. Ce dernier
35 mode opératoire est efficace pour empêcher la coloration de l'hydroquinone et permet de séparer et de récupérer l'hydroquinone avec une coloration moins importante.

La recristallisation est effectuée dans au moins de l'eau ou un solvant organique, comme solvant de

recristallisation. Les solvants organiques comprennent les alcools comme le méthanol, l'éthanol, le propanol, etc. ; les cétones comme l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisopropylcétone, la méthylisobutylcétone, etc. ; les éthers comme l'éther isopropylique, le tétrahydrofurane, etc. ; les esters comme l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, etc., et on peut les utiliser seuls ou en mélange de deux ou plusieurs. L'eau peut être utilisée seule ou en mélange avec les solvants organiques. Le solvant peut contenir une petite quantité de sels. La recristallisation peut être effectuée en une fois ou en plusieurs fois, en continu ou en discontinu.

L'hydroquinone de pureté élevée est séparée et recueillie sous forme de cristaux en raison de la recristallisation, et l'on obtient comme filtrat une solution contenant du résorcinol et de l'hydroquinone. Le filtrat est partiellement ou totalement recyclé au dispositif de rectification comme mélange RH, grâce à quoi le résorcinol et l'hydroquinone peuvent être efficacement séparés l'un de l'autre et recueillis. Dans un tel cas, le recyclage est effectué en chassant le solvant de recristallisation et les impuretés accumulées dans le distillat par distillation, extraction ou techniques similaires, puis en amenant le filtrat traité au dispositif de rectification. Il est également possible de recycler le filtrat non seulement directement à l'étape de rectification de la présente invention, mais également aux étapes précédant l'étape de rectification de la présente invention, par exemple une étape d'utilisation du solvant de recristallisation ou une étape d'enlèvement du solvant de recristallisation et des impuretés, dans un procédé de production de résorcinol et d'hydroquinone.

L'hydroquinone brute contenant des impuretés utilisée dans le procédé de séparation et de purification de l'hydroquinone est l'hydroquinone brute produite selon divers procédés bien connus jusqu'à présent, et les sources de matières premières ne sont pas particulièrement limitées, mais la présente invention s'applique plus efficacement en

particulier à l'hydroquinone brute qui est obtenue selon le procédé utilisant un hydroperoxyde et qui contient généralement du résorcinol en quantité inférieure à celle de l'hydroquinone.

5 Dans la présente invention, il est très important de mettre la vapeur d'hydroquinone formée dans une colonne de distillation en contact avec de la vapeur d'eau et de condenser la vapeur d'hydroquinone en présence de la vapeur d'eau. Les modes opératoires suivants peuvent être utilisés
10 dans ce but.

Selon un mode opératoire, on chauffe l'hydroquinone brute pour l'évaporer, et l'on met la vapeur d'hydroquinone formée en contact avec de la vapeur d'eau avant ou au moment du refroidissement et de la condensation, et on la condense
15 en présence de la vapeur d'eau, en obtenant ainsi comme produit de condensation une solution aqueuse d'hydroquinone.

Selon un mode de réalisation du mode opératoire précédent, on met la vapeur d'hydroquinone formée en contact avec de l'eau ou une solution aqueuse d'hydroquinone de
20 façon à former de la vapeur d'eau en raison de la chaleur que possède la vapeur d'hydroquinone, et finalement on peut mettre la vapeur d'hydroquinone en contact avec de la vapeur d'eau et la condenser en présence de vapeur d'eau pour obtenir une solution aqueuse d'hydroquinone.

25 Pendant la formation de la vapeur d'hydroquinone selon le mode opératoire précédent, un moyen efficace de décoloration consiste à injecter un gaz inerte comme l'azote gazeux, etc., dans le dispositif de distillation.

Selon un autre mode opératoire, on évapore
30 l'hydroquinone en injectant de la vapeur d'eau dans le dispositif de distillation, de préférence dans les queues de distillation, et on refroidit et on condense le mélange résultant de vapeur d'hydroquinone et de vapeur d'eau, et il est alors indiqué d'effectuer l'opération à une
35 température des queues de 200°C ou plus dans des conditions telles qu'il ne reste pratiquement pas d'eau dans les queues en surchauffant la vapeur d'eau à injecter dans les queues de distillation ou en chauffant les queues de distillation.

Dans le mode opératoire précédent, la vitesse d'injection de vapeur d'eau dépend de la composition de l'hydroquinone brute, de la température de chauffage, du degré de réduction de pression, etc., mais est généralement
5 environ 0,1 à environ 10 fois la quantité d'hydroquinone brute en poids.

Quand l'hydroquinone brute contient comme impuretés des composés de point d'ébullition inférieur à celui de l'hydroquinone, les composés de point d'ébullition
10 inférieur sont enlevés comme fraction de distillation initiale par distillation préalable, puis on applique le présent procédé à l'hydroquinone brute résultante.

Le présent procédé peut être effectué à la pression atmosphérique ou à une pression inférieure à la
15 pression atmosphérique mais, à une pression inférieure à la pression atmosphérique, le point d'ébullition de l'eau est abaissé et en conséquence la température de la solution d'hydroquinone aqueuse est abaissée et l'hydroquinone peut éventuellement cristalliser dans la solution aqueuse.
20 Cependant, ceci ne gêne absolument pas la présente invention et est parfois plutôt un avantage pour une opération intéressante de séparation de l'hydroquinone.

Ainsi, l'hydroquinone qui est très sublimable dans la distillation habituelle et difficile à recueillir et est
25 sujette à une coloration, peut être recueillie et obtenue dans une solution aqueuse incolore ou moins colorée d'hydroquinone, sans sublimation, selon le présent procédé. Le but de la présente invention peut donc être obtenu, que l'opération se fasse en continu ou en discontinu.

30 La solution aqueuse d'hydroquinone ainsi obtenue selon la présente invention peut être utilisée telle quelle dans d'autres applications ou peut être soumise à un autre traitement approprié bien connu, si nécessaire, pour en séparer l'hydroquinone de pureté élevée. Par exemple, on peut
35 obtenir de l'hydroquinone pratiquement incolore de pureté élevée en refroidissant la solution aqueuse, en cristallisant et en recueillant l'hydroquinone.

Quand l'hydroquinone cristallisée et recueillie n'a pas une pureté satisfaisante, on la recristallise encore

dans de l'eau ou un solvant, ce qui permet d'obtenir de l'hydroquinone incolore ayant une pureté élevée.

Au cours de l'obtention de l'hydroquinone de pureté élevée à partir de la solution aqueuse d'hydroquinone
5 obtenue selon la présente invention, il est possible d'ajouter à la solution aqueuse d'hydroquinone un agent réducteur ou un agent similaire choisi parmi ceux considérés jusqu'à présent comme efficaces pour empêcher la coloration de l'hydroquinone. Dans un tel cas, on peut s'attendre à de
10 l'hydroquinone plus décolorée avec l'effet remarquable de la présente invention.

De l'hydroquinone purifiée très décolorée peut être séparée et recueillie en appliquant le procédé mentionné précédemment de séparation et de purification de
15 l'hydroquinone, au procédé précédent de séparation du résorcinol et de l'hydroquinone l'un de l'autre, c'est-à-dire au procédé de rectification continue d'un mélange contenant du résorcinol et de l'hydroquinone, en obtenant ainsi des queues de rectification contenant du résorcinol et
20 de l'hydroquinone dans un rapport pondéral du résorcinol à l'hydroquinone de 0,1-1:1, tout en obtenant du résorcinol sous forme de distillat, redistillation des queues de rectification, mise en contact de la vapeur d'hydroquinone avec de la vapeur d'eau, condensation de la vapeur
25 d'hydroquinone en présence de la vapeur d'eau, ce qui permet de recueillir l'hydroquinone sous forme d'une solution aqueuse d'hydroquinone, puis recristallisation de la solution aqueuse d'hydroquinone, si nécessaire, en présence d'un solvant organique, ce qui sépare l'hydroquinone de la
30 solution aqueuse.

Comme décrit précédemment, on peut séparer efficacement le résorcinol et l'hydroquinone avec une grande pureté l'un par rapport à l'autre, par une combinaison d'une rectification séparative du résorcinol et
35 de l'hydroquinone dans les conditions spécifiées précédemment avec recristallisation des queues de rectification ou le produit redistillé des queues de rectification, et en outre on peut obtenir de l'hydroquinone

pratiquement incolore de pureté élevée à partir de l'hydroquinone brute dont la décoloration et la purification étaient considérées comme très difficiles selon les procédés classiques, en utilisant des opérations
5 simples sur le plan industriel. La présente invention a donc une importance industrielle très remarquable.

La présente invention sera décrite en détail ci-dessous en se référant aux exemples où les pourcentages et les parties sont exprimés en poids.

10

EXEMPLE 1

On introduit continuellement un mélange contenant du résorcinol et de l'hydroquinone dans un rapport du résorcinol à l'hydroquinone de 7:3 en poids, dans une colonne de rectification ayant un nombre de plateaux
15 théoriques de 40, à raison de 100 parties par heure, et on le rectifie en ajustant le taux de reflux, le chauffage des queues, etc., de sorte que le rapport de la teneur en résorcinol et de la teneur en hydroquinone dans les queues de rectification (R/H) puisse être de 0,5 et pour que la
20 teneur en hydroquinone du distillat soit inférieure à 0,3 %. On condense la vapeur de distillation et on la transforme en flocons, ce qui permet d'obtenir sous forme d'un liquide floconneux 55 parties, par heure, de résorcinol très pur, ayant une pureté de 99,8 % (teneur en hydroquinone 0,2 %).
25 Par ailleurs, on obtient par heure 45 parties de queues de rectification qui ont une teneur en résorcinol de 32,9 % et une teneur en hydroquinone de 65,1 %. La quantité de produits de détérioration du résorcinol et de l'hydroquinone correspond à 2,0 %. Les pourcentages de rétention du
30 résorcinol et de l'hydroquinone au cours de la rectification séparative sont respectivement de 99,6 % et de 98,0 %.

On ajoute 102 parties d'eau à 100 parties des queues de rectification susmentionnées, on chauffe et on dissout pour obtenir une solution aqueuse, puis on
35 refroidit progressivement la solution aqueuse jusqu'à 30°C. On filtre dans une centrifugeuse les cristaux qui se déposent et on les sèche jusqu'à ce que les cristaux obtenus aient une teneur en eau inférieure à 0,1 %, et l'on obtient

43,8 parties d'hydroquinone purifiée ayant une pureté de 97,5 % et une teneur en résorcinol de 2,4 %. Par la suite, on recristallise les cristaux dans de l'eau comme solvant et on les sèche, et l'on obtient de l'hydroquinone très pure
5 ayant une pureté de plus de 99,7 % et une teneur en résorcinol inférieure à 0,2 %.

EXEMPLE 2

On introduit continuellement 100 parties par heure d'un mélange de résorcinol et d'hydroquinone contenant 75 %
10 de résorcinol et 23 % d'hydroquinone dans la même colonne de rectification que celle utilisée dans l'Exemple 1, et on les rectifie en ajustant le taux de reflux, le chauffage des queues, etc. pour que le rapport R/H des queues de rectification puisse être d'environ 0,25 et que la teneur en
15 hydroquinone du distillat soit inférieure à 0,5 %.

On condense la vapeur de distillation et on la transforme en flocons, et l'on obtient sous forme d'un solide floconneux 69,2 parties, par heure, de résorcinol très pur ayant une pureté de 99,4 % (teneur en hydroquinone
20 0,4 %). Par ailleurs, on soutire par heure 30,8 parties de queues de rectification. Les queues de rectification ont une teneur en résorcinol de 18,8 % et une teneur en hydroquinone de 71,8 %, et la teneur en produits de détérioration du résorcinol et de l'hydroquinone est de
25 3,2 %. Les pourcentages de rétention du résorcinol et de l'hydroquinone au moment de la rectification séparative sont respectivement de 99,5 % et de 97,4 %.

Les queues de rectification sont ensuite soumises continuellement à une distillation simple, et on recueille
30 le distillat à l'aide d'eau, et on le refroidit progressivement à 30°C et il cristallise. Au moment de la distillation simple des queues de rectification, on obtient par heure 27,9 parties de distillat et 2,9 parties de queues.

La bouillie de distillation recueillie à l'aide
35 d'eau et cristallisée est filtrée dans une centrifugeuse et séchée jusqu'à ce que la teneur en eau atteigne 0,2 %, grâce à quoi on obtient par heure 15,9 parties d'hydroquinone purifiée ayant une pureté de 98,1 % et une teneur en

résorcinol de 1,4 %. On recristallise les cristaux résultants dans de l'eau comme solvant et on les sèche, et l'on obtient de l'hydroquinone très pure ayant une pureté de plus de 99,6 % et une teneur en résorcinol inférieure à 0,3 %.

- 5 Quand les queues de rectification sont soumises à une simple distillation en fournissant de la vapeur d'eau à 200°C à la partie inférieure du dispositif de distillation simple et en ajustant le chauffage et le débit d'alimentation de vapeur d'eau pour que la température à la partie
- 10 inférieure puisse être maintenue à 220°C et que la vapeur de distillation comprenant de la vapeur d'eau est refroidie et condensée, le distillat ainsi obtenu a une composition qui correspond pratiquement à celle de la bouillie de
- 15 distillation obtenue en recueillant la vapeur de distillation simple susmentionnée à l'aide d'eau. On peut obtenir de l'hydroquinone de pureté élevée en utilisant le même traitement que celui décrit précédemment.

EXEMPLE 3

- On introduit continuellement un mélange de
- 20 résorcinol et d'hydroquinone contenant 65 % de résorcinol et 34 % d'hydroquinone, dans une colonne de rectification ayant un nombre de plateaux théoriques de 40, à raison de 100 parties par heure, et on le rectifie en ajustant le taux de reflux, le chauffage des queues, etc., pour que le rapport
- 25 R/H des queues de rectification soit compris entre 0,15 et 0,2 et que la teneur en hydroquinone du distillat soit inférieure à 0,3 %.

- On condense la vapeur de distillation et on la transforme en flocons, et l'on obtient sous forme d'un solide
- 30 floconneux 58,6 parties par heure de résorcinol de pureté élevée ayant une pureté de 99,7 % (teneur en hydroquinone 0,3 %). Par ailleurs, on prélève par heure 41,4 parties de queues de rectification qui ont une teneur en résorcinol de 14,3 %, une teneur en hydroquinone de 78,5 % et une teneur
- 35 en produits de détérioration du résorcinol et de l'hydroquinone de 4,8 %. Le pourcentage de rétention du résorcinol et de l'hydroquinone au niveau de la rectification séparative sont respectivement de 99,1 % et de 95,9 %.

On dissout 100 parties des queues de rectification dans 113 parties de méthylisobutylcétone (MIBK) et l'on refroidit progressivement la solution résultante à 30°C et on la cristallise. On filtre dans une centrifugeuse la suspension résultante et l'on sèche les cristaux résultants pour enlever la MIBK, et l'on obtient 56,7 parties d'hydroquinone purifiée ayant une pureté de 98,3 % et une teneur en résorcinol de 1,1 %. On recristallise les cristaux dans de l'eau comme solvant et on les sèche, ce qui permet d'obtenir de l'hydroquinone nettement plus pure ayant une pureté supérieure à 99,7 % et une teneur en résorcinol inférieure à 0,2 %.

Quand on lave avec de l'eau dans la centrifugeuse les cristaux obtenus après la recristallisation dans MIBK et la filtration ultérieure dans la centrifugeuse puis qu'on les sèche, on obtient de l'hydroquinone très pure ayant une pureté de 99,3 % et une teneur en résorcinol de 0,4 %.

Exemple comparatif 1

On introduit continuellement le même mélange de résorcinol et d'hydroquinone que celui utilisé dans l'Exemple 1, dans une colonne de rectification ayant un nombre de plateaux théoriques de 40 à raison de 100 parties par heure, et on le rectifie en ajustant le taux de reflux, le chauffage des queues, etc. pour que le R/H des queues de rectification puisse être compris entre 0,05 et 0,1 et que la teneur en hydroquinone du distillat soit inférieure à 0,3 %. On condense la vapeur de distillation et on la transforme en flocons, et l'on obtient sous forme d'un solide floconneux 66,6 parties par heure de résorcinol très pur ayant une pureté de 99,8 % (teneur en hydroquinone 0,2 %).

Par ailleurs, on prélève par heure 33,4 parties de queues de rectification qui ont une teneur en résorcinol de 4,2 % et une teneur en hydroquinone de 70,1 % et une teneur en produits de détérioration du résorcinol et de l'hydroquinone de 25,7 %. Le pourcentage de rétention du résorcinol et de l'hydroquinone au niveau de la rectification séparative est respectivement de 97,0 % et de 78,3 %.

On ajoute 138 parties d'eau à 100 parties des

queues de rectification, on chauffe et on dissout pour obtenir une solution aqueuse. Puis on refroidit progressivement à 30°C la solution aqueuse résultante et on la cristallise. On filtre dans une centrifugeuse la suspension résultante et on sèche les cristaux résultants jusqu'à une teneur en eau de 0,1 %, et l'on obtient de l'hydroquinone ayant une pureté de 92,6 % et une teneur en résorcinol de 1,8 % et contenant encore 5,5 % des produits de détérioration du résorcinol et de l'hydroquinone. Par la suite, on recristallise les cristaux résultants dans de l'eau comme solvant et on les sèche, mais le produit résultant contient encore 0,9 % de produits de détérioration et la pureté de l'hydroquinone est de 98,8 %.

Exemple comparatif 2

On introduit 100 parties d'un mélange de résorcinol et d'hydroquinone ayant un rapport du résorcinol à l'hydroquinone de 7:3 dans un réacteur en verre comportant un réfrigérant à reflux et un appareil d'agitation, et on y ajoute un solvant mixte contenant 33,3 parties de méthanol et 3,7 parties d'eau. On élève la température à 75°C puis on refroidit progressivement la solution jusqu'à 0°C en agitant. On filtre dans une centrifugeuse la suspension résultante et l'on obtient 32,3 parties de cristaux contenant 26 parties d'hydroquinone, 3 parties de résorcinol, 2,8 parties de méthanol et 0,5 partie d'eau, et 104,7 parties d'un filtrat contenant 67 parties de résorcinol, 4 parties d'hydroquinone et 30,5 parties de méthanol. On distille le filtrat à 75°C pour chasser les 30,5 parties de méthanol et on ajoute au résidu liquide 12,8 parties d'eau. On transfère le mélange résultant dans un réacteur similaire au premier et on le refroidit à 30°C en agitant. On filtre la suspension résultante dans une centrifugeuse pour séparer les cristaux du filtrat. On sèche les cristaux résultants et l'on obtient 36 parties de résorcinol. Le pourcentage de récupération du résorcinol est de 51,4 %.

On mélange avec 48 parties d'eau 32,3 parties des cristaux obtenus dans la recristallisation au premier étage précédent et on chauffe le mélange résultant à 75°C pour

distiller 1,5 partie de méthanol avec 3 parties d'eau. Puis on filtre dans une centrifugeuse la suspension résultante formée à 30°C. Les cristaux résultants sont séchés et l'on obtient 16 parties de cristaux d'hydroquinone.

5 EXEMPLE 4

- On introduit dans un ballon de distillation équipé d'un agitateur 100 parties d'hydroquinone brute ayant une couleur brun noirâtre contenant 95 parties d'hydroquinone et 5 % d'impuretés de point d'ébullition élevé, et on chauffe.
- 10 On injecte à la partie inférieure du ballon de distillation de la vapeur d'eau à 120°C, et l'hydroquinone est évaporée et distillée avec la vapeur d'eau par réglage du chauffage et du débit d'injection de vapeur d'eau pour que la température de la partie inférieure soit maintenue à 220°C.
- 15 On refroidit la vapeur de distillation et on la condense et l'on obtient 290 parties d'une solution aqueuse incolore contenant 32 % d'hydroquinone.

- On refroidit la solution aqueuse résultante, on cristallise et on filtre et on sèche les cristaux résultants,
- 20 et l'on obtient 69 parties d'hydroquinone très pure ayant une pureté de plus de 99,5 %.

EXEMPLE 5

- On introduit 100 parties de la même hydroquinone brute que dans l'Exemple 4 dans le même ballon de
- 25 distillation que celui utilisé dans l'Exemple 4, et on chauffe. On injecte à la partie inférieure du ballon de distillation de la vapeur d'eau à 150°C et l'hydroquinone est évaporée et distillée avec la vapeur d'eau par réglage du chauffage et du débit d'injection de vapeur d'eau pour
- 30 pouvoir maintenir la température du fond de distillation à 250°C. On refroidit et on condense la vapeur distillée et l'on obtient 145 parties d'une bouillie (phase aqueuse incolore et cristaux blancs) contenant 65 % d'hydroquinone.

- On mélange ensuite la suspension résultante avec de
- 35 l'eau et on recristallise. On filtre et on sèche les cristaux résultants et l'on obtient 70 parties d'hydroquinone très pure incolore ayant une pureté de plus de 99,5 %.

EXEMPLE 6

On introduit dans le même ballon de distillation que celui utilisé dans l'Exemple 4 100 parties d'un mélange d'hydroquinone et de résorcinol brut ayant une couleur brun noirâtre contenant 80 % d'hydroquinone, 17 % de résorcinol et 3 % d'impuretés de point d'ébullition élevé. On injecte à la partie inférieure du ballon de distillation de la vapeur d'eau à 200°C, et l'hydroquinone et le résorcinol sont évaporés et distillés par réglage du chauffage et du débit d'injection de vapeur d'eau pour que la température des queues puisse être maintenue à 230°C. On refroidit et on condense la vapeur de distillation et l'on obtient 229 parties d'une solution aqueuse incolore contenant 34 % d'hydroquinone et 10 % de résorcinol.

On mélange ensuite la solution aqueuse résultante avec 38 parties d'eau contenant 400 ppm de sulfite acide de sodium et l'on refroidit progressivement la solution résultante à 30°C, on filtre et on sèche les cristaux qui se déposent et l'on obtient 55,1 parties d'hydroquinone incolore (pureté 98,7 %, teneur en résorcinol 1,1 %).

Puis on recristallise l'hydroquinone résultante dans de l'eau comme solvant sous atmosphère d'azote, on filtre et on sèche, et l'on obtient 40 parties d'hydroquinone incolore très pure ayant une pureté supérieure à 99,5 %.

EXEMPLE 7

On introduit dans un ballon de distillation comportant un agitateur 100 parties de la même hydroquinone brute que celle utilisée dans l'Exemple 4 et on chauffe. On réduit la pression du dispositif de distillation à 250 mm de mercure (332,5 millibars) et on injecte à la partie inférieure du ballon de distillation de la vapeur d'eau à 150°C. L'hydroquinone est évaporée et distillée par réglage du chauffage et du débit d'injection de vapeur d'eau pour que la température des queues puisse être maintenue à 230°C. On refroidit et on condense la vapeur de distillation et l'on obtient 138 parties d'une suspension (phase aqueuse incolore et cristaux blancs) contenant 68 % d'hydroquinone.

On mélange la bouillie résultante avec de l'eau contenant 100 ppm d'acide oxalique, on recristallise, on

filtre et on sèche et l'on obtient 70 parties d'hydroquinone incolore très pure ayant une pureté de plus de 99,5 %.

EXEMPLE 8

On introduit dans un ballon de distillation 100 parties de la même hydroquinone brute que celle utilisée dans l'Exemple 4 et on la chauffe. L'hydroquinone est évaporée par chauffage à une température des queues de 200-250°C sous une pression réduite de 100 mm (133 millibars) et on ajoute de la vapeur d'eau à la vapeur d'hydroquinone, puis on ajoute au courant de vapeur l'hydroquinone, puis on refroidit et condense la vapeur d'eau et la vapeur d'hydroquinone. On obtient alors 419 parties d'une solution aqueuse incolore contenant 22 % d'hydroquinone. On refroidit la solution aqueuse résultante, on cristallise et on sèche et l'on obtient 68 parties d'hydroquinone très pure incolore ayant une pureté de plus de 99,5 %.

EXEMPLE 9

On introduit dans un ballon de distillation 100 parties de la même hydroquinone brute que celle utilisée dans l'Exemple 4 et on évapore l'hydroquinone en chauffant à une température des queues de 200°-250°C sous une pression réduite de 60 mm (80 millibars).

Par ailleurs, on introduit de l'eau dans un ballon (réceptacle) avec un réfrigérant à reflux et un appareil d'agitation, et on chauffe pour former de la vapeur d'eau sous une pression réduite de 80 millibars.

La partie phase gazeuse du ballon de distillation est en communication avec la partie phase gazeuse du réceptacle et l'on introduit la vapeur d'hydroquinone dans la partie phase gazeuse du réceptacle à partir du ballon de distillation pour mettre la vapeur d'hydroquinone en contact avec la vapeur d'eau dans le réceptacle et condenser simultanément la vapeur d'hydroquinone. On obtient alors dans le réceptacle 342 parties d'une bouillie contenant des cristaux déposés d'hydroquinone.

On refroidit la suspension résultante, on la filtre et on la sèche et l'on obtient 68 parties d'hydroquinone incolore très pure, ayant une pureté de plus de 99,4 %.

EXEMPLE 10

On introduit dans un ballon de distillation 100 parties du même mélange d'hydroquinone et de résorcinol brut que celui utilisé dans l'Exemple 6 et l'on injecte de l'azote à 200°C dans le ballon de distillation à sa partie inférieure. L'hydroquinone et le résorcinol sont évaporés et distillés par réglage du chauffage et du débit d'injection d'azote pour maintenir à 230° la température des queues.

Les vapeurs mélangées d'hydroquinone et de résorcinol sont mises en contact avec de l'eau à une température proche de 100°C et condensées, et la vapeur d'eau formée est condensée et recueillie dans un réfrigérant secondaire. Par suite, on obtient pratiquement la même solution aqueuse d'hydroquinone et de résorcinol que dans l'Exemple 6 et on la traite de la même manière que dans l'Exemple 3 pour obtenir de l'hydroquinone incolore.

REVENDICATIONS

1. Procédé de séparation du résorcinol et de l'hydroquinone l'un de l'autre à partir d'un mélange contenant du résorcinol et de l'hydroquinone, caractérisé en
5 ce qu'il consiste à rectifier continuellement un mélange contenant du résorcinol et de l'hydroquinone, en obtenant ainsi des queues de rectification contenant du résorcinol et de l'hydroquinone dans un rapport pondéral du résorcinol à l'hydroquinone de 0,1-1:1, tout en obtenant du résorcinol
10 comme produit de distillation, et à recristalliser les queues de rectification dans au moins l'un des solvants suivants : eau et un solvant organique, en séparant ainsi l'hydroquinone des queues de rectification.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
15 en ce qu'on redistille les queues de rectification et que l'on recristallise le produit redistillé résultant dans au moins l'un des solvants suivants : eau et un solvant organique, en séparant ainsi l'hydroquinone du produit redistillé.
- 20 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on redistille les queues de rectification, on met la vapeur d'hydroquinone résultante en contact avec de la vapeur d'eau et on la condense en présence de la vapeur d'eau, en recueillant ainsi l'hydroquinone sous forme d'une
25 solution aqueuse d'hydroquinone, puis on recristallise la solution aqueuse en présence ou en l'absence d'un solvant organique, ce qui permet de séparer l'hydroquinone de la solution aqueuse.
- 30 4. Procédé de séparation et de purification, par distillation, d'hydroquinone à partir d'hydroquinone brute contenant des impuretés, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre de la vapeur d'hydroquinone formée à partir de l'hydroquinone brute en contact avec de la vapeur d'eau et à condenser la vapeur d'hydroquinone en présence de la vapeur
35 d'eau, en récupérant ainsi l'hydroquinone sous forme d'une solution aqueuse.
5. Procédé de séparation du résorcinol et de l'hydroquinone l'un de l'autre à partir d'un mélange contenant

du résorcinol et de l'hydroquinone, caractérisé en ce qu'il consiste à rectifier continuellement un mélange contenant du résorcinol et de l'hydroquinone, en obtenant ainsi des queues de rectification contenant du résorcinol et de

5 l'hydroquinone dans un rapport pondéral du résorcinol à l'hydroquinone de 0,1-1:1, tout en obtenant le résorcinol sous forme d'un produit distillé, à redistiller les queues de rectification, à mettre la vapeur d'hydroquinone en contact avec de la vapeur d'eau, à condenser la vapeur d'hydroquinone

10 en présence de la vapeur d'eau, en recueillant ainsi l'hydroquinone sous forme d'une solution aqueuse d'hydroquinone, puis à recristalliser la solution aqueuse d'hydroquinone, en présence ou en l'absence d'un solvant organique, en séparant ainsi l'hydroquinone de la solution

15 aqueuse.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire BET 00/0035	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/FR 00/ 00166	Date du dépôt international (jour/mois/année) 25/01/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 25/01/1999
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- ☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- ☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

- ☒ suggérée par le déposant.
- ☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- ☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

2
☐ Aucune des figures n'est à publier.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

T/FR 00/00166

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07C39/08 C07C37/74

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 467 185 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 17 avril 1981 (1981-04-17) page 8, ligne 31 -page 9, ligne 6 -----	1, 12

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 avril 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/04/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Geyt, J

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00166

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2467185 A	17-04-1981	JP 1448654 C	11-07-1988
		JP 56053629 A	13-05-1981
		JP 62049252 B	19-10-1987
		JP 1448655 C	11-07-1988
		JP 56053630 A	13-05-1981
		JP 62049253 B	19-10-1987
		CA 1130818 A	31-08-1982
		DE 3037476 A	23-04-1981
		GB 2061926 A,B	20-05-1981
		GB 2131015 A,B	13-06-1984
		IT 1143996 B	29-10-1986
		US 4308110 A	29-12-1981

THIS PAGE BLANK (USPTO)